

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256327

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 14/35

C 2 3 C 14/35

Z

14/24

14/24

S

14/58

14/58

Z

H 0 5 H 1/46

H 0 5 H 1/46

L

審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-73166

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月5日

(71) 出願人 390007216

株式会社シンクロン

東京都品川区南大井3丁目2番6号

(72) 発明者 菊池 和夫

東京都品川区南大井3丁目2番6号 株式会社シンクロン内

(72) 発明者 松本 繁治

東京都品川区南大井3丁目2番6号 株式会社シンクロン内

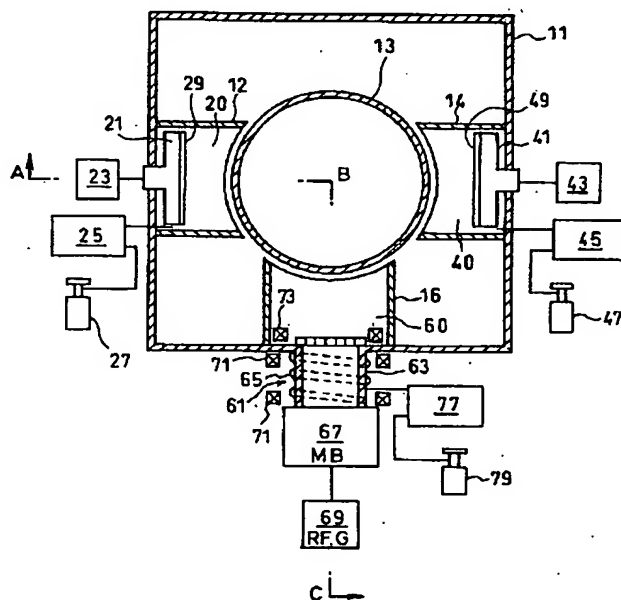
(74) 代理人 弁理士 白村 文男

(54) 【発明の名称】 金属化合物薄膜の形成方法および成膜装置

(57) 【要約】

【課題】 特性の安定した金属化合物薄膜を、薄膜にダメージを与えることを防止して、低温基板温度で高速に形成する。

【解決手段】 真空槽内で基板上に金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜を形成する工程と、この金属超薄膜に電氣的に中性な反応性ガスの活性種を接触せしめ、金属超薄膜と反応性ガスの活性種とを反応せしめて金属化合物超薄膜に変換せしめる工程とを順次繰り返し、金属化合物超薄膜を複数層形成・堆積することにより、目的とする膜厚の金属化合物薄膜を基板上に形成する金属化合物薄膜の形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空槽内で基板上に金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜を形成する工程と、この金属超薄膜に電気的に中性な反応性ガスの活性種を接触せしめ、金属超薄膜と反応性ガスの活性種とを反応せしめて金属化合物超薄膜に変換せしめる工程とを順次繰り返す、金属化合物超薄膜を複数層形成・堆積することにより、目的とする膜厚の金属化合物薄膜を基板上に形成することを特徴とする金属化合物薄膜の形成方法。

【請求項2】 金属超薄膜の形成をマグネトロンスパッタリング法により行なう請求項1に記載の金属化合物薄膜の形成方法。

【請求項3】 金属超薄膜の形成を真空蒸着法により行なう請求項1に記載の金属化合物薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記反応性ガスの活性種が、ラジカルまたは励起状態にあるラジカル、原子あるいは分子である請求項1～3のいずれか一項に記載の金属化合物薄膜の形成方法。

【請求項5】 反応性ガスを導入して高周波電力を印加し、放電することにより、反応性ガスイオン、電子および電気的に中性の活性種とを構成要素とする反応性ガスプラズマを反応性ガスプラズマ発生室内に発生せしめ、この反応性ガスプラズマから荷電粒子である電子およびイオンを選択的にトラップし、一方、電気的に中性の活性種を選択的に通過せしめるグリッドを用いて電気的に中性の活性種を反応性ガスプラズマ発生室から真空槽内に取り出して金属超薄膜と接触せしめ反応させる請求項1～4のいずれか一項に記載の金属化合物薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記グリッドがマルチ・アパッチャ・グリッドまたはマルチ・スリット・グリッドである請求項5に記載の金属化合物薄膜の形成方法。

【請求項7】 マグネトロンスパッタリング装置において、マグネトロンスパッタリング法により基板上に、金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜を形成する工程を行なう成膜プロセスゾーンと、この金属超薄膜に電気的に中性な反応性ガスの活性種を接触せしめ、金属超薄膜と反応性ガスの活性種とを反応せしめて金属化合物超薄膜に変換せしめる工程を行なう反応プロセスゾーンと、成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとの間で基板を搬送する搬送手段と、成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとを空間的、圧力的に分離して成膜プロセスゾーンに反応性ガスが混入することを防止する遮蔽手段とを具備し、安定な成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとの間で基板を複数回繰り返して搬送、処理し、金属化合物超薄膜を複数層形成・堆積することにより、目的とする膜厚の金属化合物薄膜を基板上に形成することを特徴とする成膜装置。

【請求項8】 真空蒸着装置において、真空蒸着法により基板上に、金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜を形成する工程を行なう成膜プロセスゾーン

と、この金属超薄膜に電気的に中性な反応性ガスの活性種を接触せしめ、金属超薄膜と反応性ガスの活性種とを反応せしめて金属化合物超薄膜に変換せしめる工程を行なう反応プロセスゾーンと、成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとの間で基板を搬送する搬送手段と、成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとを空間的、圧力的に分離して成膜プロセスゾーンに反応性ガスが混入することを防止する遮蔽手段とを具備し、安定な成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとの間で基板を複数回繰り返して搬送、処理し、金属化合物超薄膜を複数層形成・堆積することにより、目的とする膜厚の金属化合物薄膜を基板上に形成することを特徴とする成膜装置。

【請求項9】 前記反応性ガスの活性種がラジカルまたは励起状態にあるラジカル、原子あるいは分子である請求項7または8に記載の成膜装置。

【請求項10】 前記活性種を発生する活性種発生装置が、反応性ガスを導入し高周波電力を印加することにより、反応性ガスイオン、電子および電気的に中性の活性種とを構成要素とする反応性ガスプラズマを発生させる反応性ガスプラズマ発生部と、この反応性ガスプラズマから荷電粒子である電子およびイオンを選択的にトラップし、一方、電気的に中性の活性種を選択的に通過せしめるグリッドとを具備し、電気的に中性の活性種を反応プロセスゾーンに供給する請求項7～9のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項11】 前記グリッドが、マルチ・アパッチャ・グリッドまたはマルチ・スリット・グリッドである請求項10に記載の成膜装置。

【請求項12】 前記活性種発生装置の反応性ガスプラズマ発生部として、円筒状の誘電体の大気側周面にコイル状の電極を配置し、このコイル状電極に100kHz～40MHzの高周波電力を印加してプラズマを発生させる誘導結合型プラズマ発生源を用いる請求項10に記載の成膜装置。

【請求項13】 前記活性種発生装置の反応性ガスプラズマ発生部として、円盤性の誘電体の大気側に渦巻き状コイルの電極を配置し、この渦巻き状コイル電極に100kHz～40MHzの高周波電力を印加してプラズマを発生させる誘導結合型プラズマ発生源を用いる請求項10に記載の成膜装置。

【請求項14】 前記活性種発生装置の反応性ガスプラズマ発生部として、反応ガスプラズマ発生部内部に平板状の電極を配置し、この平板状電極に100kHz～40MHzの高周波電力を印加してプラズマを発生させる容量結合型プラズマ発生源を用いる請求項10に記載の成膜装置。

【請求項15】 前記活性種発生装置の反応性ガスプラズマ発生部として、反応ガス発生部内部にコイル状の電極または渦巻き状のコイル電極を配置し、これら電極に100kHz～40MHzの高周波電力を印加して誘導

結合型プラズマと容量結合型プラズマとが混存するプラズマ発生源を用いる請求項10に記載の成膜装置。

【請求項16】 前記活性種発生装置の活性種の発生効率を高めるために、反応性ガスプラズマ発生部でヘリコン波プラズマを発生させる請求項10～15のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項17】 前記活性種発生装置の活性種の発生効率を高めるために、反応性ガスプラズマ発生部に、20～300ガウスの磁場を形成する外部コイルあるいは内部コイルを具えている請求項10～16のいずれか一項に記載の成膜装置。

【請求項18】 基板における異常放電を防止するために、基板を支持する基板ホルダーを装置電位から電氣的に絶縁する請求項7または8に記載の成膜装置。

【請求項19】 請求項7または8に記載の成膜装置であって、成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンを備えた成膜室の前後に更に、基板ホルダーの脱着・排気・必要による前処理の行える基板ロード室と、基板ホルダーの脱着・排気・必要による後処理が行なえる基板アンロード室の2つの室を有し、各室は圧力的に隔離され各々独自の排気系を有し、基板ロード室－成膜室－基板アンロード室間に基板を搬送することにより、薄膜形成の逐時処理を行うことを特徴とする成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネトロンスパッタリング法、真空蒸着法により、基板に安定して、かつ高速で金属化合物薄膜を形成する方法、およびそれに使用する成膜装置に関する。

【0002】

【従来の技術】スパッタリングで、金属あるいは酸化物・窒化物・弗化物等の金属化合物の薄膜を形成することが広く行われている。金属薄膜を形成する場合と比較して、酸化物・窒化物・弗化物のような金属化合物の薄膜を形成するには、以下の代表的な方法がある。

- ① 高周波（RF）電源を用いて、金属化合物ターゲット（絶縁性）、または金属ターゲット（導電性）に反応性ガス（例えば酸素、窒素、弗素ガス）を導入して反応性スパッタリングにより薄膜形成する方法。
- ② 直流（DC）電源を用いて、金属ターゲットに反応性ガスを導入して成膜するDC反応性マグネトロンスパッタリングにより薄膜形成する方法。

【0003】しかし両方法とも以下の問題点がある。

- ① 薄膜の堆積速度が遅い（特にRFスパッタリングは顕著である。）
- ② プラズマにより基板の温度上昇が生じ100℃以下で行うことが困難である。（特にRFスパッタリングは顕著である。）
- ③ DC反応マグネトロンスパッタリングの場合、ターゲット特に非エロージョン部分のアーカ放電によりター

ゲット材料が基板に飛散し、この飛散は形成されつつある薄膜に欠陥が発生する原因になると考えられる。

④ RFマグネトロンスパッタリングの場合、接地電位になっている装置構成部品等、あるいは、基板、基板の保持治具等に形成された絶縁性の薄膜に電荷が蓄積され、それが異常放電の原因となり、アーカ放電をおこした材料が基板に飛散し、あるいは基板にアーカ痕残り、形成されつつある薄膜に欠陥が発生する原因になると考えられる。この現象は大型基板ほど多くなる。

【0004】スパッタリングなどで得られる化合物薄膜は、その構成元素である酸素・窒素・弗素が欠乏し不完全な金属化合物を生成しやすい。たとえば、酸化物薄膜の代表であり、光学膜、絶縁膜、保護膜などに使用されるSiO₂薄膜を作成するとき、一般的には、SiO₂ターゲット（絶縁性）を高周波電源を使用しRFマグネトロンスパッタリングによりSiO₂薄膜を形成したり、Siターゲット（導電性）をDC電源を使用してDCマグネトロン・スパッタリングによりSiO₂薄膜を形成する。この時、スパッタリングの動作ガスであるArと同時に導入される反応性ガスである酸素が不十分であると形成される薄膜の組成はSiO_x（x<2）となってしまう。この現象を防止するために、反応するに十分な量の酸素をスパッタリング雰囲気中に導入することにより酸素の欠乏は防止しうるが、この場合にの薄膜の付着速度は金属薄膜の付着速度を比べて1/5～1/10に低下してしまう。

【0005】またこの時導入した反応性ガスが、ターゲットの表面で反応しSiO₂を形成する。このSiO₂にプラズマのアルゴンプラスイオン、酸素プラスイオンの電荷の蓄積が生じる。このプラスに帯電した電荷が大量に蓄積し、SiO₂膜の絶縁限界を越えると絶縁破壊が起きる。あるいはターゲットの導電性の部分、アース・シールド（アノード）に対してアーカ放電をおこし、蓄積された電荷が逃げる。これがターゲットの異常放電の過程であり原因である。このアーカ放電により以下の問題点が生じる。

- ① ターゲット材料が基板に飛散し、形成されつつある薄膜に欠陥が生じる原因になる。
- ② ターゲット表面にアーカ痕残り、アーカ痕周辺で絶縁部であるSiO₂の蓄積が進み、さらなる異常放電の原因になる。

【0006】また、真空蒸着法においても、金属超薄膜の形成とその金属酸化物への変換を繰り返す方法は有効である。この場合、蒸発源、特に電子ビーム源のカソード部が反衣成生物（絶縁物）によって異常放電の原因となる。成膜速度の点でも、一般的にスパッタリングによる成膜は蒸着材料をイオンビーム加熱方式、抵抗加熱方式の真空蒸着と比較し1/2～1/10程度の成膜速度しか実現できないため、大量生産を行うには問題がある。また一般的にスパッタリングは、プラズマを利用し

成膜するため、電荷を持った粒子（イオン、電子）の衝突により装置の構成部品、基板ホルダー、基板等の加熱の原因となり、プラズマチック等の耐熱性の悪い材料への成膜が困難である。これは特に高周波電源を用いるRFマグネトロン・スパッタリングにおいて顕著である。以上の点が問題となり化合物薄膜をスパッタリングで形成する場合大きな障害となっている。

【0007】本出願人は先に、以下の提案を行なった。

① スパッタリングによりチタン等の金属からなる超薄膜を基板上に堆積する工程と、この超薄膜に酸素等の反応性ガスのイオンビームを照射して酸化チタン等の金属化合物の超薄膜に変換する工程とを繰り返し、所望の薄膜の金属化合物薄膜を形成する。（特公昭8-19518号公報）

② スパッタリングにより金属からなる超薄膜を基板上に堆積する工程と、この超薄膜に誘導型プラズマ源により発生した反応性ガスのプラズマを照射して、金属化合物の超薄膜に変換する工程とを繰り返し、所望の薄膜の金属化合物薄膜を形成する。（特開平8-176821号公報）

【0008】しかしながら、上記①の方法に関しては、イオン銃は消耗によるフィラメントの交換が必要であり、また、フィラメント、スクリーン電極、サブレッサー電極と構成部材が多く必要であり、さらにこれらに伴い、真空室の汚染、スクリーン電極電流の増大による電源電流容量問題、ニュートライザによる温度上昇などの問題点があることが判明した。また②の方法は荷電粒子（Arイオン、反応ガスイオン、電子）をプラズマとして基板に照射するため、荷電粒子によって基板と基板に形成されつつある薄膜にダメージを生じさせたり、基板の温度上昇を生じさせたりすることが判明した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属超薄膜に対して酸化・窒化・弗化等の反応を行ないながら所定膜厚の薄膜を成膜するに際し、薄膜に対するダメージを防止し、特性の安定した金属化合物薄膜を低温下に安定して製造することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の金属化合物薄膜の形成方法は、真空槽内で基板上に金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜を形成する工程と、この金属超薄膜に電氣的に中性な反応性ガスの活性種を接触せしめ、金属超薄膜と反応性ガスの活性種とを反応せしめて金属化合物超薄膜に変換せしめる工程とを順次繰り返す、金属化合物超薄膜を複数層形成・堆積することにより、目的とする膜厚の金属化合物薄膜を基板上に形成することを特徴とする。

【0011】金属超薄膜の形成は、マグネトロンスパッタリング法、真空蒸着法などにより行なうことができ、特にマグネトロンスパッタリング法、とりわけDCマグ

ネトロンスパッタリング法により、金属ターゲットを用いて金属超薄膜を形成する方法に好適である。金属あるいは金属の不完全化合物からなる金属超薄膜を、反応性ガスとの反応により金属化合物超薄膜に変換せしめる工程において、ラジカル、励起状態にあるラジカル、原子、分子等の電氣的に中性な活性種の利用が有効である。

【0012】本発明の成膜装置は、金属化合物薄膜を形成するための装置であって、マグネトロンスパッタリング装置において；マグネトロンスパッタリング法により基板上に、金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜を形成する工程を行なう成膜プロセスゾーンと；この金属超薄膜に電氣的に中性な反応性ガスの活性種を接触せしめ、金属超薄膜と反応性ガスの活性種とを反応せしめて金属化合物超薄膜に変換せしめる工程を行なう反応プロセスゾーンと；成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとの間で基板を搬送する搬送手段と；成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとを空間的、圧力的に分離して成膜プロセスゾーンに反応性ガスが混入することを防止する遮蔽手段とを具え；安定な成膜プロセスゾーンと反応プロセスゾーンとの間で基板を複数回繰り返して搬送、処理し、金属化合物超薄膜を複数層形成・堆積することにより、目的とする膜厚の金属化合物薄膜を基板上に形成することを特徴とする。また、マグネトロンスパッタリング装置に替えて真空蒸着装置に応用することもできる。すなわち、金属超薄膜を基板上への形成を真空蒸着法によって行なうこともできる。

【0013】

【発明の実施の形態】図1および図2は、本発明の薄膜形成方法および装置について示す説明図であり、図1が上面図（わかりやすいように一部断面をしてある）、図2が図1の線A-B-Cに沿った側面図である。真空槽11内の略円筒の基板ホルダ13の回りには、スパッタリング電極21、41と活性種発生装置61およびグリッド81とが配設されている。スパッタリング電極21、41の前面がそれぞれ成膜プロセスゾーン20、40を構成している。図1では、異なる2種類の物質をスパッタリングすることを想定してスパッタリング電極21、41を2つ設ける場合を示している。一方、活性種発生装置61およびグリッド81の前面が反応プロセスゾーン60を構成する。

【0014】基板ホルダ13に搭載された基板（図示せず）は、モータ17による基板ホルダ13の回転に伴ない、成膜プロセスゾーンの前面でSi等の金属超薄膜が形成され、反応プロセスゾーンの前面でSiO₂等に変換されて金属酸化物超薄膜が形成される。この操作を繰り返すことにより、金属酸化物超薄膜層が複数層積層・堆積されて、最終的な目的とする膜厚のSiO₂等の薄膜が形成される。本発明でいう超薄膜とは、超薄膜が複数回堆積されて最終的な薄膜となることから、この最終

的な薄膜との混同を防止するために用いた用語であり、最終的な薄膜よりも十分に薄いという意味である。超薄膜の厚さは任意であるが、0.1~20オングストローム程度、あるいは0.5~10オングストローム程度が好ましい。

【0015】Si等の金属は、DCマグネトロンスパッタリングにより高速で成膜することができ、これを反応プロセスゾーンによりSiO₂等の金属化合物に変換することにより、DCマグネトロンスパッタリング法により高速でSiO₂、TiO₂等の金属化合物薄膜が得られることになる。成膜プロセスゾーン20(40も同様)は、スパッタ電極21、スパッタ電源23、ターゲット29、スパッタガスボンベ27、マスフローコントローラ25、遮蔽板(遮蔽手段)12から構成される。真空ポンプ15により真空度を調整された真空槽11の遮蔽板12内に、スパッタ用のアルゴンガスなどが導かれ、成膜プロセスゾーン20の真空ガス雰囲気調整されて、DCマグネトロンスパッタリングが行なわれる。

【0016】ターゲット29としては、Al, Ti, Zr, Sn, Cr, Ta, Si, Te, Ni-Cr, In-Snなどの金属ターゲットが用いられ、反応性ガスの活性種の暴露により、Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂等の光学膜ないし絶縁膜、ITO等の導電膜、Fe₂O₃などの磁性膜、TiN, CrN, TiCなどの超硬膜とされる。TiO₂, ZrO₂, SiO₂のような絶縁性の金属化合物は、金属(Ti, Zr, Si)に比べスパッタリング速度が極端に遅く生産性が悪いので、特に本発明の方法が有用である。

【0017】また、ターゲット29としてSiO₂等を用いた高周波マグネトロンスパッタリングを行ない本発明を実施することもできる。これは、SiO₂のスパッタリングによりSiO_x($x < 2$)のように酸素の欠損が見られることあるからである。このようなSiO_x超薄膜は、後段の反応プロセスゾーン60において安定なSiO₂超薄膜に変換される。すなわち、本発明でいう金属超薄膜とは金属からなる超薄膜の他にSiO_x($x < 2$)のように金属の不完全反応物からなる超薄膜をも包含する。ついで、金属超薄膜は、反応プロセスゾーン60においてSiO₂等の金属酸化物超薄膜に変換される。

【0018】反応プロセスゾーンは、主として活性種発生装置61、グリッド81、遮蔽板(遮蔽手段)14からなる。活性種発生装置61の反応性ガスプラズマ発生室63で放電により生じたプラズマ中にはプラズマイオン、電子、ラジカル、励起状態のラジカル、原子、分子等を構成要素とする。本発明ではグリッド81により、反応ガスプラズマ中の活性種であるラジカル、励起状態のラジカル、原子、分子などを選択的に反応プロセスゾーン60に導かれ、一方、荷電粒子である電子、イオンはグリッド81を通過できず反応プロセスゾーン60に

漏出してくることはない。したがって、反応プロセスゾーン60において、金属超薄膜は荷電粒子に曝露されることなく、電気的に中性な反応性ガスの活性種のみにも曝露されて(接触して)反応し、Si等の金属からSiO₂等の金属化合物に変換される。なお、ラジカルとは、遊離基(radical)であり、一個以上の不対電子を有する原子または分子である。また、励起状態(excited state)とは、エネルギーの最も低い安定な基底状態に対して、それよりもエネルギーの高い状態のことをいう。

【0019】金属あるいは金属の不完全化合物から金属化合物を得る反応性の成膜行程において、イオン、電子等の荷電粒子よりも、活性種たとえばラジカル、励起種等の化学的に活性であり、かつ電気的に中性な粒子が化学反応において、決定的に重要な働きをする。また、荷電粒子のように薄膜にダメージを与えず、基板温度の上昇が抑えられ、薄膜のさまざまな性質、光学的、機械的、電気的な性質のコントロールの制御を複合して行うとき、化学反応プロセスと、成膜プロセスを明確に分離し、かつ化学反応にもっとも寄与する粒子のみを使用することにより、目的とする特性の薄膜を容易に得ることができる。

【0020】活性種発生装置61は、ラジカル源とも呼ばれ、反応ガスプラズマ発生室63、プラズマを発生させるための電極65、高周波電源69とを具えた反応ガスプラズマ発生部とグリッド81とからなっている。反応ガスボンベ73からマスフローコントローラ71を介して酸素ガスなどの反応性ガスが、反応ガスプラズマ発生室63に供給され、マッチングボックス67を介して高周波電源69からの高周波電力が、石英管からなる反応性ガスプラズマ室63の外周面に巻回されたコイル状の電極65に印加されると、反応性ガスのプラズマが反応性ガスプラズマ室63内に発生する。

【0021】反応性ガスとしては、酸素、オゾン等の酸化性ガス、窒素等の窒化性ガス、メタン等の炭化性ガス、CF₄等の弗化性ガスなどが用いられる。反応性ガスプラズマ部としては、反応性ガスプラズマ発生室の外周または内部に電極を設けた誘導結合型プラズマ源、容量結合型プラズマ源、誘導結合・容量結合混在型プラズマ源などを用いることができる。これらの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0022】(1)図1、図2に図示したプラズマ源：円筒状の石英ガラス等の誘電体からなる反応性ガスプラズマ発生室63の大気側周面にコイル状の電極65を配置し、このコイル状電極に100KHz~40MHzの高周波電力を印加してプラズマを発生させる誘導結合型プラズマ発生源。

(2)図3に示したプラズマ源：円盤性の石英ガラス等の誘電体からなる反応性ガスプラズマ発生室63の大気側に渦巻き状(蚊取り線香状)のコイル電極91を配置

し、この渦巻き状コイル電極91に100KHz～40MHzの高周波電力を印加してプラズマを発生させる誘導結合型プラズマ発生源。図2(B)は渦巻き状コイル電極91の平面図を示す。

(3) 図4に示したプラズマ源：反応性ガスプラズマ発生室63の内部に平板状の電極93を配置し、この平板状電極93に100KHz～40MHzの高周波電力を印加してプラズマを発生させる容量結合型プラズマ発生源。

(4) 図5に示したプラズマ源：反応性ガス発生室63の内部にコイル状電極95または渦巻き状コイル電極を配置し、これら電極に100KHz～40MHzの高周波電力を印加して誘導結合型プラズマと容量結合型プラズマとが混存するプラズマ発生源。

【0023】また、コイルの形状等を調整することにより、ヘリコル波プラズマ源とし、プラズマ中における活性種の発生効率を高めることもできる。さらに、図1、図2に示したように、外部磁石71および／または内部磁石73を配置し、プラズマ発生部に20～300ガウスの磁場を形成することにより高密度プラズマが得られ、活性種発生効率を高めることができる。反応性ガスプラズマ発生室63内のプラズマ中には、荷電粒子である反応性ガスイオン・電子と、電気的に中性な反応性ガスの活性種であるラジカル・励起状態のラジカル・原子、分子とが存在するが、本発明では後者の電気的に中性な粒子のみを選択的に反応プロセスゾーン60に導き、金属超薄膜から金属酸化物超薄膜への変換反応（例えば、 $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$ ）に利用する。

【0024】そこで、反応性ガスプラズマ発生室63と反応プロセスゾーン60との間に、電気的に中性な活性種粒子のみを選択的に通過せしめ、一方、荷電粒子は通過させないグリッドを設ける。グリッドの表面でプラズマ中のイオンと電子との間に電荷交換が行なわれて中和される。このようなグリッドとしては、例えば、マルチ・アパーチャ・グリッド、マリチ・スリット・グリッドがある。図6は、マルチ・アパーチャ・グリッド101を示す平面図である。マルチ・アパーチャ・グリッド101は、金属あるいは絶縁物からなる平板に直径0.1～3mmの穴103が無数に穿設されている。

【0025】図7は、マルチ・スリット・グリッドを示す平面図である。マルチ・スリット・グリッド111は、金属あるいは絶縁物からなる平板に幅0.1～1mmのスリットが無数に設けられている。グリッド101、111は、冷却管105、115等により水冷等の冷却をすることが望ましい。グリッド101、111は、プラズマ中のイオンと電子をその表面で電荷交換し、電荷を持たない電気的に中性な反応性に富む活性種を、反応プロセスゾーンに導く。

【0026】次に遮蔽手段（遮蔽板）について説明する。図1および図2に示されたような、各成膜プロセス

ゾーン20、40、反応プロセスゾーン60は遮蔽板12、14、16（遮蔽手段）によって圍繞され、それぞれ真空槽11内で真空雰囲気的に別個の空間を形成することができる。すなわち、大きな真空槽11の中に完全には仕切られていないものはほぼ独立し、独立して制御可能な2つの真空室、すなわち成膜プロセスゾーン（20、40）と反応プロセスゾーン60が存在する。この結果、各ゾーン（室）は、個別に他のゾーンからの影響が抑えられた真空雰囲気を有することができ、それぞれ最適の条件を設定することができる。例えば、スパッタリングによる放電と、反応性ガスの活性種発生による放電とは個別に制御でき互いに影響を与えることができないので、安定した放電をすることができ、不慮の事故を招くことがなく信頼性が高い。特に成膜プロセスゾーン20、40の圧力を、反応プロセスゾーン60より高くすることが望ましい。これにより、反応プロセスゾーン60に導入された反応性ガスが、成膜プロセスゾーン20、40に流入されることが防止され、成膜プロセスゾーン20、40のターゲット表面で、金属化合物が形成されることによる異常放電を防止することができる。

【0027】遮蔽板を設けることは、特に、複数のターゲットが隣接して設けられた場合に好適である。成膜プロセスゾーン20、40の圧力（真空度）は、 $0.8 \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ が好適である。反応プロセスゾーン60の圧力（真空度）は、 $0.5 \sim 8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ が好適である。代表的な作動条件を以下に示す。

【0028】(1) スパッタリング条件（Si）

投入電力：3.6kW

基板温度：室温

成膜プロセスゾーン内圧力： $2.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$

基板ホルダ回転数：100rpm

超金属薄膜の厚さ：2～6オングストローム

(2) スパッタリング条件（Zr）

投入電力：1.9kW

基板温度：室温

成膜プロセスゾーン内圧力： $5.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$

基板ホルダ回転数：100rpm

超金属薄膜の厚さ：1～4オングストローム

(3) 活性種発生装置の駆動条件

装置：図1、2に示した誘導結合型プラズマ発生源

投入電力：1.9kW

圧力： $1.4 \times 10^{-3} \text{ Torr}$

【0029】この時の、ターゲットの表面での異常放電を積極的に防止するため1～200kHzの間隔で+50～+200Vにターゲットの電位を反転させることにより、ターゲットの非エロージョン部分に形成された化合物に蓄積するプラスに帯電した電荷をプラズマ中の電子で中和することは、成膜プロセスを安定に行う上で非常に有効である。またこの時、スパッタリング・プロセスによる発生したプラズマによる成膜プロセスゾーンを

構成している部品、たとえば、成膜プロセスゾーンを囲っている遮蔽板、ターゲットシールド等は基板の温度上昇を防止するために水冷等の冷却手段を施すことが望ましい。

【0030】図1に示して装置を用いて多層反射防止膜を形成する場合の一例を挙げると以下の通りである。ターゲット29にSi等の酸化物が低屈折である金属ターゲットを固定し、一方、ターゲット49にはTi、Zr等の酸化物が高屈折率である金属ターゲットを固定する。ターゲット29をスパッタしてSi超薄膜を形成し、これを反応プロセスゾーン60でSiO₂超薄膜に変換する。基板ホルダー13を回転して目的とする膜厚のSiO₂薄膜を形成する。ついで、ターゲット49をスパッタしてTiまたはZr超薄膜を形成し、同様にTiO₂またはZrO₂超薄膜の変換を繰り返して目的とする膜厚のTiO₂またはZrO₂薄膜を形成する。以上の操作を繰り返すことにより低屈折率層(SiO₂)／高屈折率層(TiO₂、ZrO₂)の交互積層膜からなる多層反射防止膜が得られる。

【0031】図8は本発明の他の実施例を示す平面図である。装置構成は全体として成膜室121、その前後の基板ロード室123、および基板アンロード室125から構成される。各室はそれぞれ個別の排気系を有し、RPはロータリーポンプを、TMPはターボモリキュラーポンプを示す。各室間はゲートバルブ131、133を介して連結されている。基板ロード室123はゲートバルブ135ないしは開閉扉により大気開放可能であり、基板アンロード室125はゲートバルブ137ないしは開閉扉により大気開放可能である。すなわち、各室は圧力的に隔離され各々独自の排気系を有し、また、ゲートバルブ131、133を通して基板ホルダー143を搬送することができる。

【0032】基板141を搭載した基板ホルダー143ゲートバルブ135を介して基板ロード室123に搬入され、基板ロード室123がRPにより真空中に引かれて、加熱等の必要による前処理を受ける。この処理が終了後に基板ホルダー143は成膜室121に搬送される。すなわち、基板ロード室123は、基板ホルダーの脱着・排気・必要による前処理の機能を有する。成膜室121で、基板141に薄膜が形成される。なお、煩雑を避けるべく図面上では基板ホルダー143のみを一点鎖線で示し基板141の図示を省略した。

【0033】成膜処理が終了した基板ホルダー143は基板アンロード室125に搬送され、必要に応じて後処理を受けた後、ゲートバルブ137を介して外部に取り出される。すなわち、基板アンロード室125は、基板ホルダーの脱着・排気・必要による後処理の機能を有する。成膜室121における成膜処理は、基板ホルダーが水平板状である点を除いて図1、図2に示した実施例と基本的に替わるところがない。すなわち、遮蔽板15

1、161によって形成される成膜プロセスゾーン153、163にターゲット155、165が配置され、DCマグネトロンスパッタリング法により金属超薄膜が形成される。MFCはマスフローコントローラを示す。基板ホルダー143の回転により、金属超薄膜は例えばSi→SiO₂のように金属酸化物超薄膜に変換される。これは、遮蔽板171により囲繞された反応プロセスゾーン173により行なわれ、活性種発生装置175から電氣的に中性なラジカル等の活性種の曝露による。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、特性の安定した金属化合物薄膜を、薄膜にダメージを与えることを防止して、低温基板温度で高速に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる装置の実施例を示す説明上面図である。

【図2】本発明で用いられる装置の実施例を示す、図1の線A-B-Cに沿った断面図である。

【図3】プラズマ源の構成例を示す説明図である。

【図4】プラズマ源の構成例を示す説明図である。

【図5】プラズマ源の構成例を示す説明図である。

【図6】マルチ・アパーチャ・グリッドを示す平面図である。

【図7】マルチ・スリット・グリッドを示す平面図である。

【図8】本発明で用いる装置の実施例を示す説明平面図である。

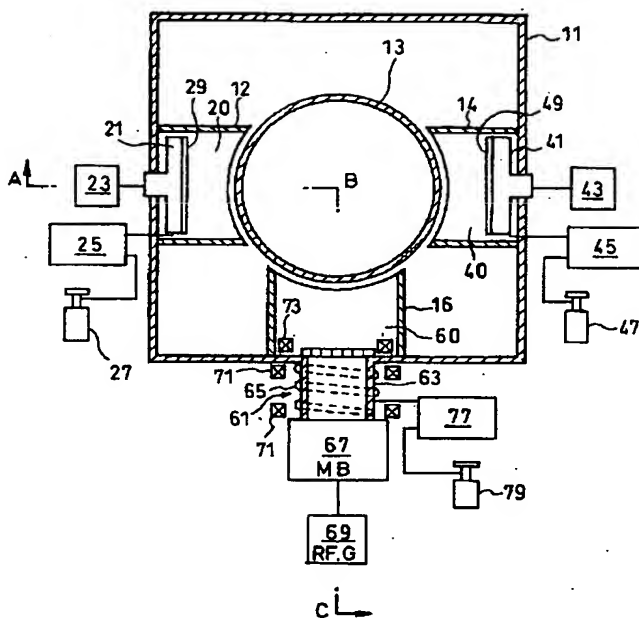
【符号の説明】

- 11 真空槽
- 12, 14, 16 遮蔽板
- 13 基板ホルダー
- 15 真空ポンプ
- 17 モータ
- 20, 40 成膜プロセスゾーン
- 21, 41 スパッタ電極
- 23, 43 スパッタ電源
- 25, 45 マスフローコントローラ
- 27, 47 スパッタガスポンベ
- 29, 49 ターゲット
- 60 反応プロセスゾーン
- 61 活性種発生装置
- 63 反応性ガスプラズマ発生室
- 65 電極
- 67 マッチングボックス
- 69 高周波電源
- 71 外部コイル
- 73 内部コイル
- 77 マスフローコントローラ
- 79 反応性ガスポンベ
- 81 グリッド

- 9 1 渦巻き状電極
- 9 3 平板電極
- 9 5 コイル状電極
- 1 0 1 マルチ・アパーチャ・グリッド
- 1 0 3 穴
- 1 0 5 冷却管
- 1 1 1 マルチ・スリット・グリッド
- 1 1 3 スリット
- 1 1 5 冷却管
- 1 2 1 成膜室

- 1 2 3 基板ロード室
- 1 2 5 基板アンロード室
- 1 3 1, 1 3 3, 1 3 5, 1 3 7 ゲートバルブ
- 1 4 1 基板
- 1 4 3 基板ホルダ
- 1 5 1, 1 6 1, 1 7 1 遮蔽板
- 1 5 3, 1 6 3 成膜プロセスゾーン
- 1 5 5, 1 6 5 ターゲット
- 1 7 3 反応プロセスゾーン
- 1 7 5 活性種発生装置

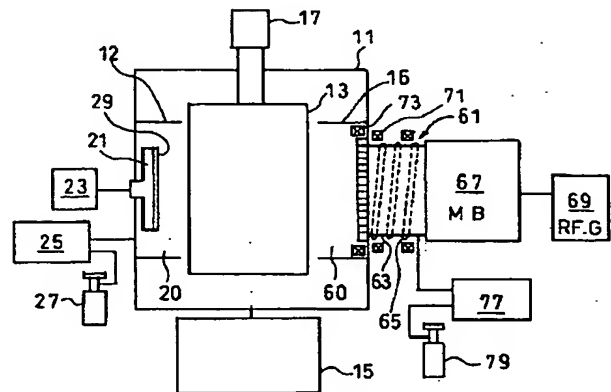
【図 1】



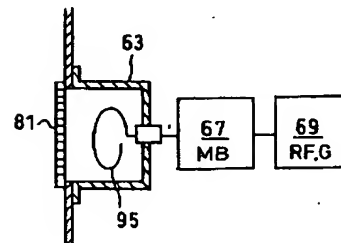
【図 3】

【図 4】

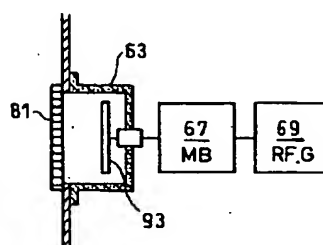
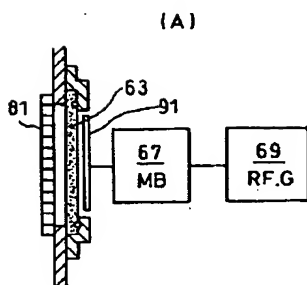
【図 2】



【図 5】



【図 7】



【図 6】

